

190. E. Besthorn und J. Ibele: Ueber eine neue Klasse von Farbstoffen aus Chinolin- $\alpha$ -carbonsäuren.

[Mittheilung a. d. chem. Labor. d. kgl. Akademie d. Wissenschaften z. München.]

(Eingegangen am 14. März 1904.)

Vor 10 Jahren hat der Eine <sup>1)</sup> von uns, gelegentlich der Ausführung von  $\gamma$ -Phenolchinolin-Synthesen, bei den hierzu verwendeten  $\gamma$ -Phenolchinaldinsäuren eine Reaction gefunden, über welche <sup>2)</sup> folgendes gesagt ist: »Kocht man die  $\gamma$ -*p*-Oxyphenyl-Chinaldinsäure längere Zeit mit Essigsäureanhydrid, so bildet sich ein schöner rother Farbstoff, welcher beim Zusatz von viel Alkohol mit prächtiger Fluorescenz in Lösung geht. Diese noch nicht aufgeklärte Farbreaction scheint für die Chinolin- $\alpha$ -carbonsäuren allgemein zu sein, da bis jetzt mit der Chinaldinsäure, sowie mit der  $\gamma$ -Phenylchinaldinsäure angestellte Versuche ebenfalls die Bildung eines schönen, rothen, stark fluorescirenden Farbstoffs ergaben.«

Die Untersuchung dieser merkwürdigen Reaction unterblieb seiner Zeit hauptsächlich deswegen, weil das Ausgangsmaterial — die Chinaldinsäure und ihre Derivate — sehr schwer zu beschaffende Körper waren. Nun hat vor einigen Jahren Königs <sup>3)</sup> ein Verfahren kennen gelehrt, wonach sich die Chinaldinsäure in glatter Weise und vorzüglicher Ausbeute darstellen lässt. Dies Verfahren besteht darin, dass man Chinaldin mit Formaldehyd erhitzt und die gebildete Methylolverbindung mit Salpetersäure zu Chinaldinsäure oxydirt. Nachdem so die einfachste Chinolin- $\alpha$ -carbonsäure ein leicht zugänglicher Körper geworden war, haben wir an ihr die Reaction mit Essigsäureanhydrid genauer studirt und theilen die bis jetzt erhaltenen Resultate mit, um uns ein ungestörtes Fortarbeiten in diesem Gebiete zu sichern.

Erhitzt man Chinaldinsäure mit Essigsäureanhydrid im Oelbade auf 140°, so färbt sich unter Entwicklung von Kohlensäure die Lösung allmählich dunkelroth. Wenn die Kohlensäure-Entwicklung aufhört, was gewöhnlich nach  $\frac{1}{2}$  Stunde der Fall ist, so ist die Reaction beendet, und beim Erkalten erstarrt die Reactionsmasse zu einem dicken Brei von rothbraunen Krystallnadelchen. Diese stellen einen neuen Farbstoff von höchst merkwürdigen Eigenschaften dar. Besonders bemerkenswerth ist die starke Fluorescenz und die colossale Lichtempfindlichkeit der Farbstofflösungen. So wird eine kalt gesättigte Benzollösung im directen Sonnenlichte binnen weniger Minuten

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 907 [1894].

<sup>2)</sup> loc. cit. 27, 913 [1894].

<sup>3)</sup> Diese Berichte 32, 229 [1899].

vollständig farblos<sup>1)</sup>. Im Spectralapparate zeigt die verdünnte Lösung des Farbstoffs in Benzol zwei Absorptionsstreifen: einen im Gelb und einen im Grün. Die neue Verbindung hat nur sehr schwache basische Eigenschaften; sie giebt mit Mineralsäuren (mit Ausnahme von Salpetersäure) gelb gefärbte Salze, die schon auf Zusatz von wenig Wasser dissociiren und die rothe Farbe des Farbstoffs wieder annehmen. Die Färbeeigenschaften des Körpers sind nur geringe. Seide wird in einer alkoholischen Lösung des Farbstoffs in salmrothem Tone angefärbt, wobei eine schwache, grünlichgelbe Fluorescenz bemerkbar ist. Im Sonnenlichte verbleicht die Farbe aber schon sehr bald.

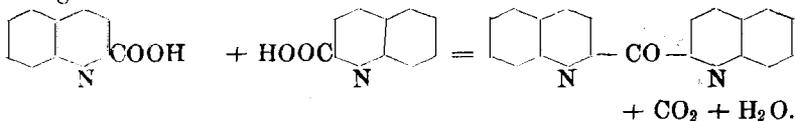
Gegen Oxydationsmittel zeigt die Verbindung grosse Empfindlichkeit; schon durch kalte, verdünnte Salpetersäure wird sie vollständig zerstört, und man erhält eine braune Lösung, deren Bestandtheile<sup>2)</sup> noch näher untersucht werden sollen. Beim Erwärmen des Farbkörpers mit concentrirter Schwefelsäure im Wasserbade wird er unter Entwickelung von schwefeliger Säure in Chinaldinsäure und Carbostryl gespalten.

Gegen Reductionsmittel erweist sich der Farbstoff verhältnissmässig sehr beständig. Die den meisten Farbstoffen entsprechende Leuko-Verbindung scheint bei ihm nicht existenzfähig zu sein.

Durch 5-stündiges Kochen mit constant siedender Bromwasserstoffsäure wurde der Farbstoff ziemlich glatt in Chinolin und Chinaldinsäure gespalten.

Die Elementaranalyse der Verbindung ergab die empirische Formel  $C_{19}H_{12}N_2O$ ; darnach kann man sich den Farbstoff entstanden denken aus 2 Mol. Chinaldinsäure durch Austritt von 1 Molekül Kohlensäure und 1 Mol. Wasser. Mit einer solchen dimolekularen Zusammensetzung stimmt auch die Molekulargewichts-Bestimmung gut überein. Das Essigsäureanhydrid nimmt an der Bildung der Farbstoffmolekel keinen Theil. Dies geht schon daraus hervor, dass wir denselben Farbstoff auch aus Benzoësäureanhydrid und Chinaldinsäure darstellen konnten.

Will man sich eine Vorstellung von der Constitution des Farbstoffs machen, so wäre nach dem Gesagten vielleicht folgende Formulirung in Betracht zu ziehen:

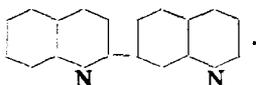


<sup>1)</sup> Die chemische Veränderung des Farbstoffs in organischen Lösungsmitteln bei der Einwirkung des Sonnenlichtes soll noch Gegenstand einer Untersuchung werden.

<sup>2)</sup> Durch vorläufige Versuche konnten Chinaldinsäure und Carbostryl mit ziemlicher Bestimmtheit nachgewiesen werden.

Der Körper wäre darnach ein  $\alpha$ - $\alpha$ -Di-Chinolylylketon, und es würde sich durch diese Formel allenfalls die Spaltung in Chinaldinsäure und Chinolin durch Bromwasserstoffsäure und in Chinaldinsäure und Carbostryl durch Schwefelsäure erklären lassen. Jedenfalls wird es durch die letztere Spaltung sehr wahrscheinlich gemacht, dass bei der Atomverkettung die  $\alpha$ -Kohlenstoffatome der beiden Chinolinkerne beteiligt sind. Zieht man aber die übrigen Eigenschaften des Farbstoffs in Betracht, so lassen diese sich doch schwer mit der Formel eines Di-Chinolylylketons in Einklang bringen. Vor allem sollte ein Körper von dieser Constitution ausgeprägtere basische Eigenschaften aufweisen, die durch die Anwesenheit zweier Chinolinkerne bedingt wären. Abgesehen davon, dass es auch nicht gelang, eine Ketongruppe mittels der üblichen Reagentien (Phenylhydrazin und Hydroxylamin) nachzuweisen, wäre auch nicht recht einzusehen, weshalb eine Verbindung von Ketonconstitution Farbstoffcharakter besitzen sollte.

Wir haben versucht durch Destillation von chinaldinsaurem Calcium zu einem Di-Chinolylylketon von obiger Constitution zu gelangen. Dabei entstand aber kein Keton, sondern es bildete sich ein schon bekannter Körper, das Bichinolylyl von folgender Zusammensetzung:



Nach alledem scheinen bei dem molekularen Bau des Farbstoffs andere Bindungsverhältnisse als die eines einfachen Di-Chinolylylketons vorzuliegen, und es ist sehr wahrscheinlich, dass der Stickstoff dabei beteiligt ist. Dadurch fänden auch die schwachen basischen Eigenschaften der Verbindung ihre Erklärung. Das vorhandene experimentelle Material gestattet jedoch vorläufig noch nicht, hierüber Vermuthungen auszusprechen; doch hoffen wir, dass weitere Untersuchungen noch Aufklärung bringen werden.

Wie schon erwähnt, scheint die neue Reaction<sup>1)</sup> eine für die Chinolin- $\alpha$ -carbonsäuren allgemeine zu sein. Bei der Cinchoninsäure konnten wir keine Farbstoffbildung constatiren; die Chinolin- $\beta$ -carbonsäuren haben wir noch nicht daraufhin untersucht. Ebenso versagte die Reaction in der Pyridinreihe, wo wir die Picolinsäure zum Versuche heranzogen. Von Säureanhydriden sind nur die der organischen Monocarbonsäuren für die Reaction geeignet. Anhydride von organischen Dicarbonsäuren, wie Phtalsäure- und Bernsteinsäure-An-

<sup>1)</sup> Die Reaction ist eine sehr empfindliche, selbst bei Verwendung minimaler Mengen einer Chinolin- $\alpha$ -carbonsäure tritt Farbstoffbildung ein.

hydrid gaben mit Chinaldinsäure erhitzt keine Farbreaction. Es hat sich gezeigt, dass in vielen Fällen statt des Essigsäureanhydrids das erst viel höher siedende Benzoësäureanhydrid mit Vortheil bei der Reaction zu verwenden ist, besonders da, wo der Schmelzpunkt der Carbonsäure hoch liegt und die Abspaltung der Kohlensäure in Folge dessen erst bei höherer Temperatur erfolgt. Die Reaction soll noch bei Derivaten der Chinaldinsäure und bei anderen den Chinolin- $\alpha$ -carbonsäuren ähnlich constituirten Verbindungen (in der Isochinolin- und Benzimidazol-Gruppe) versucht werden.

### Experimenteller Theil.

#### Darstellung des Farbstoffes aus Chinaldinsäure und Essigsäureanhydrid.

10 g Chinaldinsäure und 24 g Essigsäureanhydrid werden in einem auf 130—135° angeheizten Oelbade zusammen erhitzt. Die Chinaldinsäure geht dabei alsbald in Lösung und die Schmelze färbt sich unter Entwicklung von Kohlensäure dunkelroth. In der Regel hört nach etwa einer halben Stunde die Kohlensäureentwicklung auf, und dann ist die Reaction beendet. Lässt man nun erkalten, so erstarrt die rothe Lösung zu einem Brei feiner, rothbraun gefärbter Krystallnadelchen. Durch Behandlung mit verdünnter Sodalösung und nachheriges Waschen mit Wasser wird die Krystallmasse von anhaftenden Säuren befreit, worauf sie durch Umkrystallisiren aus geeigneten Lösungsmitteln leicht rein erhalten werden kann.

Das Rohproduct, im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet, wog 8.4 g. Aus absolutem Alkohol krystallisirt die Substanz in an beiden Enden spitz zulaufenden Nadeln, die rothe Durchsichtsfarbe und prachtvoll grüngelben Reflex zeigen. Die Krystalle sind pleochroitisch von Roth nach undurchsichtig Schwarz; doppelbrechend mit nach der Längsrichtung gerader Auslöschung.

Das Umkrystallisiren des Körpers wurde, nachdem die grosse Lichtempfindlichkeit seiner Lösungen einmal bekannt war, in einem verdunkelten Raume vorgenommen. Bei der Analyse eines zwei Mal aus absolutem Alkohol umkrystallisirten und im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Präparates wurden nachfolgende Zahlen gefunden:

a) Die Substanz war bei Tageslicht umkrystallisirt.

$C_{19}H_{12}N_2O$ . Ber. C 80.28, H 4.22, N 9.85.  
Gef. » 79.89, 79.70, » 4.48, 4.46, » 9.87, 9.86.

b) Die Substanz war bei Ausschluss des Tageslichtes umkrystallisirt.

$C_{19}H_{12}N_2O$ . Ber. C 80.28, H 4.22, N 9.85.  
Gef. » 80.49, 80.48, » 4.45, 4.48, » 10.05.

Der Schmelzpunkt konnte nicht genau bestimmt werden; die Substanz beginnt über 200° zu sintern und schmilzt höchst unscharf zwischen 230—240°.

Die Molekulargewichtsbestimmungen, die nach der Gefrierpunktmethode in Eisessiglösung gemacht wurden, ergaben nachstehende Werthe:

$C_{19}H_{12}N_2O$ . Ber. M 284. Gef. M 275, 271, 280.

In Benzol, Aether und Eisessig ist der Farbstoff schwer löslich, leichter löslich in absolutem Alkohol und verhältnissmässig leicht löslich in Chloroform. Die Lösungen in Alkohol und Eisessig sind im durchfallenden Lichte goldgelb gefärbt und zeigen im auffallenden Lichte eine grünlichgelbe Fluorescenz. Die Benzollösung hat im durchfallenden Lichte eine rein rothe Farbe und fluorescirt im auffallenden Lichte in prachtvoll scharlachrothem Tone. Im Spectralapparat zeigt die verdünnte Benzollösung des Farbstoffes zwei Absorptionsstreifen, von denen der eine im Gelb, der andere im Grün liegt. Die Lage des Absorptionsmaximums im Gelb wurde bei Wellenlänge 568 und die im Grün bei Wellenlänge 524 gefunden.

Aus Benzol krystallisirt der Farbstoff in langgestreckten flachen Prismen von fuchsinartigem Aussehen; die Krystalle enthalten Krystall-Benzol.

#### Darstellung des Farbstoffes aus Chinaldinsäure und Benzoësäureanhydrid.

1 g Chinaldinsäure und 3 g Benzoësäureanhydrid wurden im Oelbade, das auf 140° erhitzt war, zusammengeschmolzen. Die Farbstoffbildung verläuft ganz so wie mit Essigsäureanhydrid unter Entwicklung von Kohlensäure.

Nach beendigter Reaction wird die Schmelze in Aether aufgenommen, wobei das überschüssige Benzoësäureanhydrid und die gebildete Benzoësäure in Lösung gehen, während der Farbstoff ungelöst zurückbleibt. Durch Behandeln mit Sodalösung, Waschen mit Wasser und Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man ein Präparat von demselben Aussehen und den gleichen Eigenschaften, wie das mittels Essigsäureanhydrid dargestellte.

Die Analyse eines zwei Mal aus Alkohol umkrystallisirten und im Vacuum getrockneten Präparates ergab folgende Zahlen:

a) Die Substanz war bei Zutritt von Tageslicht umkrystallisirt.

$C_{19}H_{12}N_2O$ . Ber. C 80.28, H 4.22, N 9.85.

Gef. » 80.06, » 4.41, » 9.83.

b) Die Substanz war bei Ausschluss von Tageslicht umkrystallisirt.

$C_{19}H_{12}N_2O$ . Ber. C 80.28, H 4.22, N 9.85.

Gef. » 80.51, 80.37, » 4.50, 4.47, » 10.06.

Quantitative Bestimmung der bei der Farbstoffbildung  
entweichenden Kohlensäure.

Chinaldinsäure wurde wie bei der Farbstoffdarstellung mit Essigsäureanhydrid im Oelbade erhitzt und die entweichende Kohlensäure unter den nöthigen Vorsichtsmaassregeln in einem Kohlensäureabsorptionsapparat aufgefangen. Ebenso wurde auch mit Benzoësäureanhydrid eine Schmelze gemacht und die entweichende Kohlensäure dabei bestimmt:

a) Schmelze mit Essigsäureanhydrid.

1 Mol. Chinaldinsäure enthält:  $\text{CO}_2$  25.43 pCt.  
Gef. 11.41 »

b) Schmelze mit Benzoësäureanhydrid.

» 11.44 »

Aus den gefundenen Zahlen geht mit hinreichender Genauigkeit hervor, dass bei der Farbstoffbildung die Hälfte der Kohlensäure, die ein Molekül Chinaldinsäure liefern kann, frei wird.

Einwirkung von constant siedender Bromwasserstoffsäure  
auf den Farbstoff.

1 g Farbstoff wurde mit 20 ccm constant siedender Bromwasserstoffsäure 6—8 Stunden unter Rückfluss gekocht. Anfangs verwandelte sich der rothe Farbstoff in die gelb gefärbten Krystalle seines bromwasserstoffsäuren Salzes. Beim längeren Kochen gehen Letztere in Lösung, und man erhält schliesslich eine klare, dunkelbraun gefärbte Flüssigkeit. Diese wird auf dem Wasserbade zur Entfernung der Bromwasserstoffsäure eingedampft; der zurückbleibende Salzurückstand wird in Wasser gelöst, die Lösung mit Natronlauge alkalisch gemacht und 3—4 Mal ausgeäthert.

Die extrahirte alkalische Flüssigkeit wird bis zur Krystallisation eingedampft und die beim Erkalten ausgeschiedenen Krystalle abgesaugt und auf Thon getrocknet. Hierauf werden diese Krystalle in Wasser gelöst und die Lösung bis zur schwach sauren Reaction mit Salpetersäure versetzt. Nachdem durch Zusatz von Ammoniak wieder alkalisch gemacht worden ist, wird zur Trockne verdampft. Die Lösung des trocknen Salzurückstandes in Wasser versetzt man so lange mit essigsäurem Blei als noch eine weisse Fällung<sup>1)</sup> entsteht. Das ausgefallene Bleisalz wird abgesaugt, gut mit Wasser ausgewaschen und mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Das Filtrat vom Schwefelblei wird zur Trockne verdampft und der Rückstand aus Benzol umkrystallisirt. Auf diese Weise werden Krystalle erhalten,

<sup>1)</sup> Bei einem Ueberschuss von essigsäurem Blei geht das Bleisalz wieder in Lösung.

die bei  $156^{\circ}$  unter darauffolgender Zersetzung schmelzen. Diese Krystalle gaben, mit Essigsäureanhydrid erhitzt, den rothen Farbstoff, und ihre wässrige Lösung zeigte mit Eisenvitriol eine Rothfärbung (Reactionen auf Chinaldinsäure). Ein Mischprobe mit reiner Chinaldinsäure schmolz scharf bei  $156^{\circ}$ . Es kann somit kein Zweifel bestehen, dass Chinaldinsäure vorliegt. Aus 1 g Farbstoff wurden ungefähr 0.5 g Rohsäure erhalten.

Von dem oben erwähnten ätherischen Auszug wurde der Aether verdampft und das zurückbleibende Oel mit Wasserdampf destillirt. Das Destillationswasser wurde nach dem Versetzen mit festem Aetznatron 3—4 Mal mit Aether extrahirt. Das nach dem Verdampfen des Aethers zurückbleibende Oel hatte unverkennbar den Geruch des Chinolins. Zur Identificirung wurde daraus das Platinsalz dargestellt, ebenso wurde aus reinem Chinolin das Platinsalz bereitet. Beide Salze schmolzen an demelben Thermometer gleichzeitig gegen  $230^{\circ}$ .

$(C_9H_7N.HCl)_2PtCl_4$ . Ber. Pt 29.17. Gef. Pt 29.00.

Demnach entstehen beim Kochen des Farbstoffs mit Bromwasserstoffsäure Chinaldinsäure und Chinolin. Die Anwesenheit anderer Zersetzungsproducte haben wir nicht beobachten können.

#### Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf den Farbstoff.

2 g Farbstoff wurden mit 8 ccm reiner, concentrirter Schwefelsäure 4—5 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Im Anfang ist eine Entwickelung von schwefliger Säure zu bemerken, und dabei wird die Flüssigkeit allmählich missfarbig. Nach Verlauf der angegebenen Zeit wird zur Reactionsmasse das gleiche Volumen Wasser (in Eisstückchen) zugegeben, worauf bald eine reichliche Krystallisation erfolgt. Die Krystalle wurden abgesaugt und auf Thon gepresst (Ausbeute 0.9—1 g). Zur Reinigung löst man sie in verdünnter Natronlauge, filtrirt und leitet in das Filtrat Kohlensäure ein. Hierbei scheidet sich ein weisser Niederschlag aus, der abgesaugt, mit Wasser gewaschen und — nach dem Trocknen bei  $110^{\circ}$  — aus Alkohol umkrystallisirt wird. Auf diese Weise erhält man die Verbindung in langen, farblosen Krystallnadeln, welche die Eigenschaften des Carbostyrils zeigen. Der Schmp.  $195^{\circ}$  stimmt ebenfalls mit dem des Carbostyrils überein. Eine Mischprobe mit reinem Carbostyril ergab den Schmp.  $194—195^{\circ}$ .

$C_9H_7NO$ . Ber. N 9.66. Gef. N 9.86.

Die schwefelsauren Mutterlauge von den Krystallen wurden nach dem Verdünnen mit viel Wasser mit überschüssigem kohlen-saurem Baryum in der Siedehitze behandelt. Dabei war schwacher

Geruch nach Chinolin zu bemerken. Von dem Barytniederschlag wurde heiss abfiltrirt und das Filtrat, welches eine schöne blaue Fluorescenz zeigte, stark eingedampft. Das beim Erkalten ausgeschiedene Baryumsalz (1.25 g) wurde nochmals aus Wasser umkrystallisirt und so in rein weissen Krystallen erhalten, welche sich nunmehr in Wasser ohne blaue Fluorescenz lösten. Der die Fluorescenz verursachende Körper reichert sich in den Mutterlaugen an; es ist aber nicht gelungen, seiner habhaft zu werden, da er nur in sehr geringer Menge zu entstehen scheint. Um aus dem Baryumsalz die freie Säure zu isoliren, wurde dasselbe in Wasser heiss gelöst und der Baryt mit verdünnter Schwefelsäure vorsichtig ausgefällt; dabei wurde Sorge getragen, dass zuletzt noch etwas unzersetztes Baryumsalz in Lösung war. Hierauf wurde vom schwefelsauren Baryum abfiltrirt und das Filtrat auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft. Der längere Zeit bei 100° getrocknete Salzurückstand lieferte beim Umkrystallisiren aus Benzol farblose Krystalle, die ganz das Aussehen der Chinaldinsäure hatten. Sie gaben auch alle charakteristischen Reactionen dieser Säure, und der Schmelzpunkt war genau 156°. Ebenso schmolz eine Mischprobe mit reiner Chinaldinsäure bei der gleichen Temperatur.

$C_{10}H_7NO_2$ . Ber. N 8.09. Gef. N 8.35.

Versuch zur Darstellung des  $\alpha$ - $\alpha$ -Dichinolylketons aus chinaldinsaurem Calcium.

Chinaldinsaures Calcium wurde 4 Stunden bei 130—140° getrocknet und dann in kleinen Portionen (1 g) im Reagensglas über freier Flamme erhitzt. Das im oberen Theile des Reagirrohres sich ansammelnde krystallinische Destillat wurde aus Alkohol unter Verwendung von Thierkohle umkrystallisirt. Die so erhaltenen Krystalle schmolzen bei 191—192° und erwiesen sich als das schon bekannte 2.7-Bichinolyl<sup>1)</sup>. Eine Schmelzpunktsbestimmung, die mit einer Mischprobe aus eigens zu diesem Zwecke dargestellten 2.7-Bichinolyl und dem Destillationsproduct aus chinaldinsaurem Calcium vorgenommen wurde, ergab als Schmelzpunkt ebenfalls 191—192°.

$C_{15}H_{12}N_2$ . Ber. C 84.37, H 4.68, N 10.93.

Gef. » 84.58, » 4.87, » 11.01.

Es entsteht also bei der Destillation von chinaldinsaurem Calcium kein Dichinolylketon, sondern unter Abspaltung sämmtlicher Kohlensäure 2.7-Bichinolyl.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 17, 1899 [1884].